

B6

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 742 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

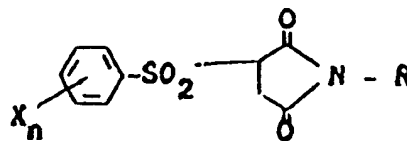
5(51) A 01 N 43/36
A 01 N 37/32
A 01 N 41/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

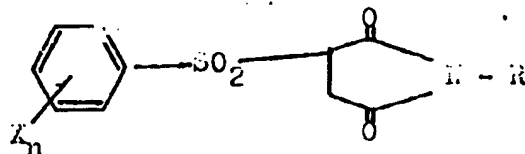
(21)	DD A 01 N / 331 373 2	(22)	02.08.89	(44)	07.02.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Lehmann, Hans, Dr. agr. Dipl.-Landwirt; Dietz, Hans-Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rieck, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schulze, Barbara, Dipl.-Chem.; Kühne, Sabine, Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Fahlberg-List, Alt Salbke 60/63, O - 3013 Magdeburg, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Neue fungizide Succinimid-Derivate				

(55) fungizide Mittel; phytopathogene Erreger;
Succinimid-Derivate; bekannte Syntheseverfahren;
Kombinationen mit Hilfs- und Trägerstoffen,
Lösungsmitteln und weiteren Pflanzenschutz- und
Schädlingsbekämpfungsmitteln
(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel zur
Bekämpfung phytopathogener Erreger, die dadurch
gekennzeichnet sind, daß sie neue Succinimiddarivate der
allgemeinen Formel I enthalten, in der R Wasserstoff, Alkyl
($\leq C_4$) oder Cycloalkyl, X Halogen, vorzugsweise Chlor oder
Alkyl (C_1-C_2) oder Wasserstoff, wobei die Substituenten
gleich oder verschieden sein können und n 0, 1, 2 oder 3
bedeuten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden
nach bekannten Syntheseverfahren hergestellt. Sie
bekämpfen beispielsweise Phytophthora-, Venturia-,
Botrytis- und Puccinia-Arten und können als solche oder in
Kombination mit in Pflanzenschutzmitteln üblichen Hilfs-
und Trägerstoffen, Lösungsmitteln oder auch weiteren
Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln
angewendet werden. Formel



Patentanspruch:

Neue fungizide Succinimid-Derivate zur Bekämpfung phytopathogener Erreger, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Succinimid-Derivaten der allgemeinen Formel



worin

- R = H, Alkyl (C₄) oder Cycloalkyl
- X = Halogen, vorzugsweise Chlor
oder Alkyl (C₁-C₂)
oder H, wobei die Substituenten gleich
oder verschieden sein können
- n = 0, 1, 2, 3

bedeuten, neben üblichen Trägerstoffen, Verdünnungsmitteln und/oder Formulierungshilfsmitteln.

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue fungizide Succinimid-Derivate, die vorzugsweise gegen phytopathogene Pilze eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekanntlich besitzen bestimmte Derivate des Succinimids (Pyrrolidin-2,5-dion*) mikrobizide Eigenschaften. So ist bereits bekannt, daß das Dimethaclon [N-(3,5-Dichlorphenyl)-succinimid] und seine im Imidring mono- und disubstituierten Derivate mikrobizide Eigenschaften aufweisen. Unter den Derivaten des N-(3,5-Dihalogenphenyl)-succinimids sind im Rahmen von Untersuchungen über Struktur-Wirkungs-Beziehungen auch solche Vertreter synthetisiert und getestet worden, die in 2-Stellung schwefelhaltige Gruppierungen wie Alkylthio-, Alkylsulfinyl- oder Alkylsulfonyl-Reste enthalten (Agric. Biol. Chem. [Japan] 1982, 46 (11), 2755-2758).

Ferner wurden in der DOS 2 143 601 N-(2,6-disubstituierte-Phenyl)-2-subst.-succinimide mit den o. g. schwefelhaltigen Substituenten als Mikrobizide beschrieben.

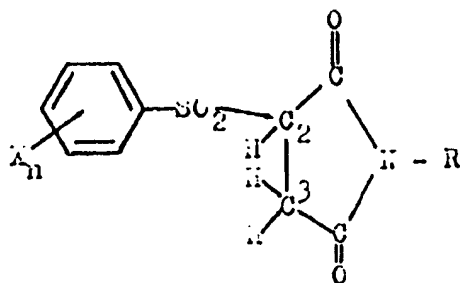
Schließlich wurden in der DOS 3 026 755 neue N-substituierte 2-Cycloalkansulfonyl-succinimide als Fungizide beansprucht, besonders als Antimykotika für die Humanmedizin.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung neuer Fungizidwirkstoffe, die gegenüber den bekannten Succinimid-Derivaten eine verbesserte Wirksamkeit besitzen und leichter zugänglich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß neue fungizide Succinimid-Derivate aufgefunden wurden, die folgende Zusammensetzung aufweisen:



* Nachfolgend wird jedoch nicht diese Bezeichnung, sondern die herkömmliche Nomenklatur und Numierung als Succinimid-Derivate benutzt.

R = H, Alkyl ($\leq C_4$) oder Cycloalkyl

X = Halogen, vorzugsweise Chlor, oder Alkyl (C_1-C_2) oder H, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

n = 0, 1, 2, 3

Die erfindungsgemäßen Produkte werden nach prinzipiell bekannten Methoden oder in Analogie dazu hergestellt. So können sie durch Addition von Arylsulfinsäuren an die zugrundeliegenden Maleinimide synthetisiert werden (Bull. of the Chem. Soc. of Japan 48 [12], 3675-3677 [1975]).

Der bevorzugte Weg zu den erfindungsgemäßen Produkten ist jedoch meistens die Umsetzung der entsprechenden N-subst. 2-Halogensuccinimide mit Alkalimetall-arylsulfonaten.

Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise in polaren Lösungsmitteln und unter milden Bedingungen vorgenommen; sie liefert hohe Ausbeuten. Eine weitere Möglichkeit ist dadurch gegeben, daß man die entsprechenden Arylsulfonylbernsteinsäurehalbamide mit einem wasserentziehenden Mittel zum Succinimid cyclisiert. Schließlich kann man die erfindungsgemäßen Produkte auch durch Oxidation der entsprechenden 2-Arylthio-succinimide gewinnen.

Die benötigten Zwischenprodukte können aus technisch verfügbaren Stoffen relativ leicht hergestellt werden. So lassen sich die Arylsulfinsäuren bzw. ihre Alkalisalze in einfacher Weise durch Reduktion der entsprechenden Arylsulfochloride in schwach alkalischem Medium gewinnen, wobei als Reduktionsmittel am besten Natriumsulfit verwendet wird (Houben-Weyl, 4. Aufl., Bd. IX, 306-307). Verschiedene Arylsulfochloride stehen als Zwischenprodukte für Farbstoffe, Arzneimittel, Desinfektionsmittel u. a. technisch bereits zur Verfügung. Zum Beispiel werden o- und p-Toluensulfochlorid zur Herstellung von Saccharin und Chloramin verwendet. Sie sind auch einfacher und in höheren Ausbeuten erhältlich als beispielsweise das Cyclohexansulfonylchlorid.

Die benötigten 2-Halogensuccinimide lassen sich ausgehend von Maleinsäureanhydrid herstellen, das in großem Maßstab produziert wird. Aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak bzw. Aminen entstehen bekanntlich in glatter Umsetzung die entsprechenden Maleinsäurehalbamide. Diese können in einem Reaktionsgang mit Halogenwasserstoff oder mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln wie Thionylchlorid dehydratisiert und durch Addition in die 2-Halogen-succinimide überführt werden (analog Z. obscc. Chim. 26 [1956], 208, 211; J. Am. Chem. Soc. 79 [1957], 1710).

Obwohl die beanspruchten Verbindungen auf den geschilderten Synthesewegen aus verfügbaren Zwischenprodukten leichter als die im Stand der Technik aufgeführten Derivate erhältlich sind, wurden ihre Herstellung und Eigenschaften noch nicht in der Literatur beschrieben. Es sind weiße bis leicht rosa gefärbte Stoffe, die nur einen schwachen Geruch besitzen und in Wasser schwer löslich sind. Sie sind im allgemeinen stabil und lassen sich durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln wie Ethanol reinigen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe besitzen beachtliche fungizide Eigenschaften und sind mindertoxisch.

Überraschenderweise sind sie wirksamer als die zum Stand der Technik angeführten Sulfonyl-succinimide.

Die beanspruchten Wirkstoffe können zur Bekämpfung unerwünschter Pilze praktisch eingesetzt werden. Sie wirken auch gegen solche Mikroorganismen-Stämme, die gegenüber bekannten Fungizid-Wirkstoffen schon resistent wurden. Besonders sind sie für den Einsatz als Pflanzenschutzmittel geeignet. Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von phylogenen Pilzen, insbesondere aus den Klassen der Phycomyceten, Ascomyceten und Basidiomyceten.

Beispielhaft, aber nicht einschränkend, werden einige Erreger von pilzlichen Erkrankungen, die unter die oben aufgeführten Oberbegriffe fallen, genannt:

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia hordei

Es ist darauf hinzuweisen, daß nicht jede Verbindung der Erfindung gleich wirksam ist, sondern eine Auswahl hinsichtlich der besonders geeigneten Verbindung für einen besonderen Zweck getroffen werden muß.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Paste und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken, sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z. B. mit anderen Fungiziden oder mit Insektiziden und Wachstumsregulatoren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Synthetisierte Wirkstoffe der allgemeinen Formel

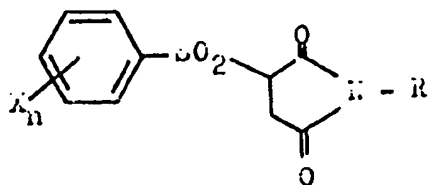



Tabelle 1

Lfd.-Nr.	R =	X =	n	Fp °C
1	H	-4-CH ₃	1	75-80
2	H	-4-Cl	1	151-152
3	H	-4-CH ₃ +3,5-Di-Cl	3	198-202
4	CH ₃	-4-CH ₃	1	158-158
5	CH ₃	-4-Cl	1	113,5-115,5
6	CH ₃	-4-CH ₃ +3,5-Di-Cl	3	188-190
7	CH ₃	-2-CH ₃	1	118-127
8	n-C ₄ H ₉	-4-CH ₃	1	78-81
9	X 	-4-CH ₃	1	153-157

Beispiel 2

Fungizide Wirkung gegen *Phytophthora infestans*

Die als Spritzpulver mit 20% Wirkstoff formulierten erfindungsgemäßen Substanzen wurden auf etwa 10 cm große Tomatenpflanzen gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages erfolgte die Inokulation der Pflanzen mit einer Zoosporensuspension des Erregers. Die Pflanzen wurden unter für die Krankheitsentwicklung günstigen Bedingungen inkubiert. Im Verlauf der Krankheitssymptomentwicklung wurde der in Tab. 2 dargestellte Bekämpfungserfolg bonitiert.

Tabelle 2: Bekämpfung von *Phytophthora infestans*

Wirkstoff laut Tab. 1	Wirkungsgrad > 95 % bei ... ppm (Wirkstoff)	
1	350	keine Phytotoxizität
2	1000	keine Phytotoxizität
3	1000	keine Phytotoxizität
4	40	keine Phytotoxizität
5	50	keine Phytotoxizität
6	> 1000	keine Phytotoxizität
7	125	keine Phytotoxizität
8	125	keine Phytotoxizität
9	600	keine Phytotoxizität
bekannt*	400	keine Phytotoxizität

* N-Phenyl-2-cyclohexylsulfonyl-succinimid nach DOS 3028755

Beispiel 3

Fungizide Wirkung gegen *Botrytis cinerea*

Die als Spritzpulver mit 20% Wirkstoff formulierten erfindungsgemäßen Substanzen wurden auf Fiederblätter der Ackerbohne gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages erfolgte die Inokulation der Fiederblätter mit einer Konidien- und Mycel suspension des Erregers. Die Fiederblätter wurden unter für die Krankheitsentwicklung günstigen Bedingungen inkubiert. Im Verlaufe der Krankheitssymptomentwicklung wurde der in Tab. 3 dargestellte Bekämpfungserfolg bonitiert.

Tabelle 3: Bekämpfung von *Botrytis cinerea*

Wirkstoff laut Tab. 1	Wirkungsgrad > 95 % bei ... ppm (Wirkstoff)	
7	1000	keine Phytotoxizität
8	700	keine Phytotoxizität
9	900	keine Phytotoxizität
bekanntes Vergleichspräparat*	> 2000	

* N-Phenyl-2-cyclohexylsulfonyl-succinimid nach DOS 3028755

Beispiel 4

Fungizide Wirkung gegen *Septoria apii*

Die als Spritzpulver mit 20% Wirkstoff formulierten erfindungsgemäßen Substanzen wurden auf etwa 8 cm große Selleriepflanzen gespritzt. Nach Antrocknen des Spritzbelages erfolgte die Inokulation der Pflanzen mit einer Konidien suspension des Erregers. Die Pflanzen wurden unter für die Krankheitsentwicklung günstigen Bedingungen inkubiert. Im Verlauf der Krankheitssymptomentwicklung wurde der in Tab. 4 dargestellte Bekämpfungserfolg bonitiert.

Tabelle 4: Bekämpfung von *Septoria epii*

Wirkstoff	Wirkungsgrad > 95 % bei ... ppm (Wirkstoff)	
2	1 500	keine Phytotoxizität
4	700	keine Phytotoxizität
5	400	keine Phytotoxizität
7	700	keine Phytotoxizität
8	1 200	keine Phytotoxizität
bekanntes Vergleichspräparat*	1 300	keine Phytotoxizität

* N-Phenyl-2-cyclohexylsulfonyl-succinimid nach DOS 3026755